

氏 名	南 川 俊 治
生 年 月 日	
本 籍	石川県
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博甲第173号
学位授与の日付	平成8年3月25日
学位授与の要件	課程博士 (学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	レーザアブレーションによる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導薄膜の作製 — 成長表面へのレーザ光照射効果 — (Preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Superconducting Films by Pulsed Laser Ablation — Effect of Laser Irradiation onto Growing Surface —)
論文審査委員	(主査) 森 本 章 治 (副査) 清 水 立 生, 畑 朋 延 長谷川 誠 一, 久米田 稔

学位論文要旨

Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) films with a variety of crystal orientations were prepared on (100) MgO substrates by pulsed laser ablation (PLA) with and without pulsed laser irradiation onto the growing film surface. Improvement of the crystallinity and the electrical property of the films were achieved and the mechanism of the crystal growth by PLA was discussed. In this study, following three points were investigated; the first, the effect of annealing on a MgO substrate for preparation of high-quality YBCO films, the second, the irradiation on the crystal structure for various substrate temperatures and irradiation fluence and the third, the preparation of a -axis-oriented superconducting YBCO film on MgO substrate using the c -axis-oriented $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (PBCO) buffer layer and the a -axis oriented cubic YBCO template layer.

On the MgO substrate annealed at 1200°C c -axis oriented YBCO film was found to reproducibly show an epitaxial relation, a critical zero temperature of 89 K, and a critical current density J_c of 10^6 A/cm^2 at 77 K and zero field. The irradiation was found to give rise to a -axis-oriented crystallites embedded in c -axis-oriented matrix, short c -axis length and smooth surface morphology without degradation in crystallinity of c -axis-oriented crystal. J_c was improved by a factor of 2 due to the irradiation, resulting in $2.6 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ at zero 77 K and zero field on the MgO substrate. High quality a -axis-oriented YBCO films were obtained on the MgO substrates with PBCO

buffer layers and YBCO template layers employing a temperature gradient or the laser irradiation technique. The best *a*-axis-oriented YBCO film showed a critical zero temperature of 81 K.

超伝導の利用技術は、従来、高価な特殊な技術と考えられていた。それを現実世界に引き込んだのは1986年のBednorzとMullerによる銅酸化物超伝導体の発見と液体窒素温度を超える酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) の発見である。その後はより高い臨界温度を持つ物質の報告もあり、さらに高い物質の探索も続けられているが、まだ、液体窒素より使いやすい冷却剤で利用できる高温超伝導材料の発見は確認されていない。YBCO に関しては、材料物性、結晶構造等の研究も進み、液体窒素温度で超伝導現象が使える材料として、実用化する研究が進んできている。実用化には、線材や磁気シールド等のバルクでの活用と Josephson デバイスやマイクロ波デバイス等の薄膜での活用の方向で研究が進められている。そのような中で、良質の薄膜作製技術や薄膜の結晶方向を制御する作製技術が要求されている。

本論文は、パルスレーザアブレーション(Pulsed Laser Ablation:PLA)法による YBCO 酸化物高温超伝導薄膜の作製においてエキシマレーザ光を照射した効果に関する研究の結果についてまとめたものである。本研究では、基板に格子定数は YBCO と大きく異なるものの安価で応用上重要な単結晶(100)MgO を用い、基板の高温アニール処理と薄膜成長表面へのレーザ光照射により、臨界電流密度の大きな *c* 軸配向薄膜の作製や $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (PBCO) をバッファ層に用いた良質の *a* 軸配向超伝導薄膜の作製に成功した。

1. 薄膜作製装置

YBCO 薄膜及び PBCO 薄膜の作製に用いた PLA 装置を図1に示す。YAG レーザの発振とエキシマレーザの発振の同期した照射実験とエキシマレーザ光を分割した照射実験ができるようになっている。ターゲット基板間距離は 35mm、レーザ光はターゲット面に対して 45°

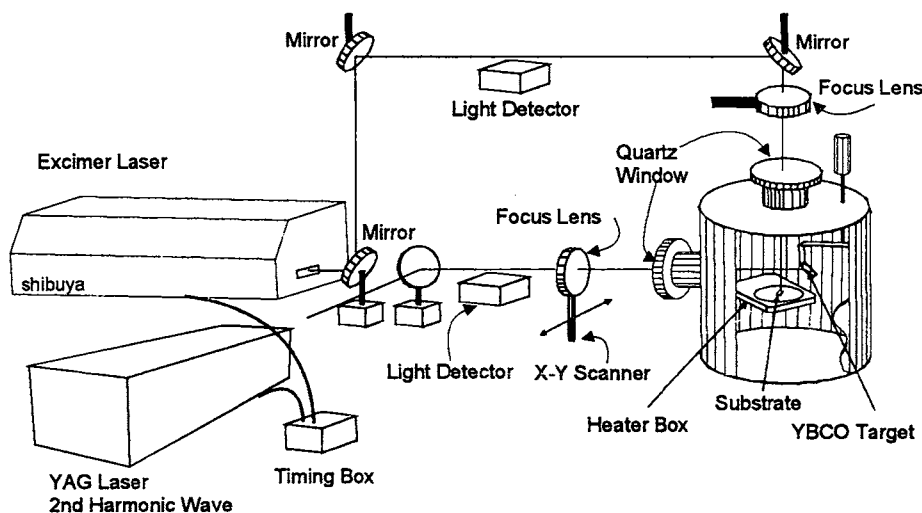
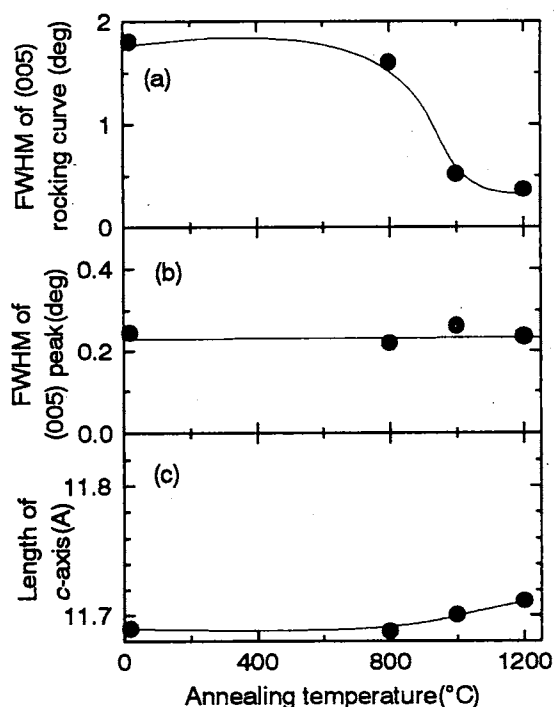


図1 実験装置概観

で入射し、基板面とターゲット面は 45° の角をなすように置かれている。アブレーション用レーザ光のスポットはターゲット面上を一軸方向に繰り返し走査を行った。アブレーションフルエンスは $1.5\text{J}/\text{cm}^2 \sim 5\text{J}/\text{cm}^2$ である。薄膜成長表面への照射フルエンスは $\sim 120\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。堆積中のガス圧は酸素 40Pa である。ターゲットは YBCO 焼結体および PBCO 焼結体を用いた。基板は (100)MgO 基板を用いた。作製条件は、YBCO 薄膜の結晶性が基板温度に大きく依存することから、基板温度条件について検討した。



2. MgO 基板のアニール処理

MgO 単結晶表面は空気中の水分と炭酸ガスと反応して $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 形成し、劣化しやすことから、市販の MgO 基板上に作製した YBCO 膜では、再現性に問題が生じていた。そこで MgO 基板に対して、酸素フロー中でアニール処理を行い、処理時間は 5 時間一定にし、処理温度を変えた。表面観察では、 1200°C のアニール処理で得られた基板の表面は、非アニール基板と比較して、平滑であり、ステップ上の表面と Ca の析出が観察された。次に、その基板上に YBCO 薄膜を作製し、X 線回折により、結晶性の評価を行った。得られた結果を図 2 に示す。YBCO 薄膜の結晶性は 1000°C で急激に変化している。c 軸長の伸びも生じているが、c 軸方向のロッキングカーブが大きく改善し、c 軸方向のゆらぎが小さくなり、c 面に平行に流れる臨界電流の改善につながると考えられる。基板温度 740°C で作製した YBCO 超伝導薄膜では、基板面に垂直方向に加えて、面内にも配向した良好な薄膜が得られ、臨界温度は 89K で、 77K 、ゼロ磁界での磁場で臨界電流密度 $10^6\text{A}/\text{cm}^2$ を越える結果を得た。 1200°C でアニール処理を行った基板を用いることにより、再現性良く、良好な YBCO 薄膜を得ることができるようになった。

図 2 MgO 基板のアニール温度による YBCO 薄膜の結晶性の変化

3. 薄膜成長表面へのパルスレーザー光照射

エキシマレーザーの照射効果には、レーザー光が通過する雰囲気をも励起する作用と、薄膜表面での表面励起作用とが考えられる。雰囲気に対する作用としては、酸素雰囲気で行っていることから、活性酸素が生じている可能性がある。本研究では、基板温度と照射フルエンスを変えて実験を行った。その結果を図3に示す。レーザー光照射を行うことにより、a 軸配向が促進されていることが分かった。これは、基板温度を変化させたときは、YBCO のa 軸配向結晶粒の成長が低温で生じる

のに対し、レーザー光照射により高温でもa 軸配向結晶粒が生じており、エキシマレーザー光が照射が基板表面の単なる加熱効果だけではないことを示している。そこで、パルスレーザー光照射による基板表面の温度上昇のシミュレーションを行い、実験結果の検討を行った。シミュレーションの結果からは、瞬間的に大きなエネルギーの供給による急峻な温度の時間変化に加えて膜の厚さ方向に温度勾配が生じている。しかし、この継続時間が $1\mu\text{s}$ 以下であることを考えると、レーザー光照射による原子の再配列が光照射によるa 軸配向に寄与していることも考えられる。

弱いレーザー光照射(フルエンス $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下) 条件下では、c 軸配向の促進、薄膜表面のモルフォロジーの改善、薄膜の結晶粒界の改善が行われるとともに、有効なピンニングセンターが導入され、超伝導薄膜の臨界電流密度 J_c が改善した。レーザー光照射による J_c の改善の様子を図4に示す。

4. MgO基板上の $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ バッファー層

MgO 基板上に YBCO 薄膜を作製するときにc 軸配向 PBCO バッファー層として用いた効果及びa 軸配向膜に対するレーザー光照射効果について調べた。はじめに MgO

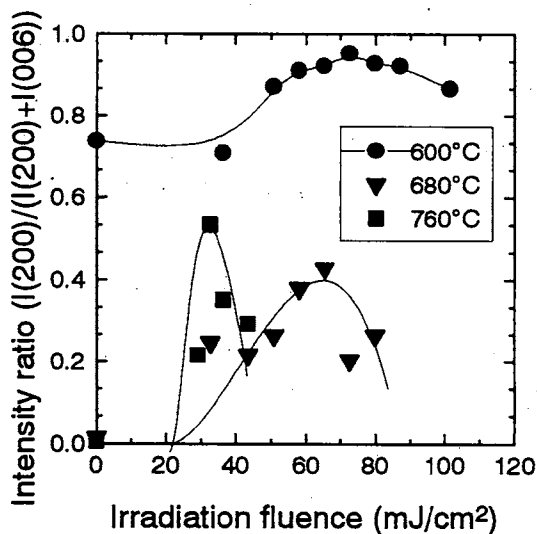


図3 薄膜成長表面へのレーザー光照射による配向性の変化

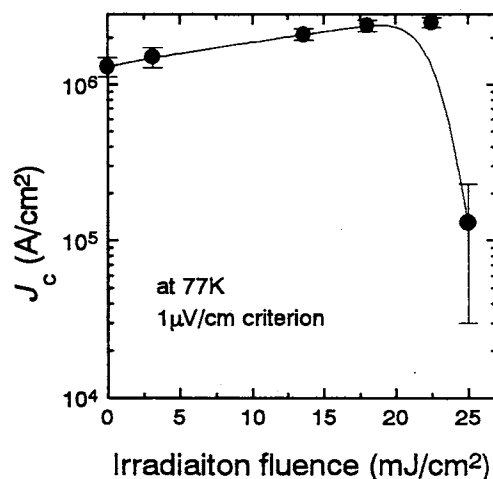


図4 レーザー光照射フルエンスに対する臨界電流密度の変化

基板上に、面内にも配向した c 軸配向の PBCO 薄膜を作製した。その PBCO 薄膜をバッファ層として用いた c 軸配向 YBCO 薄膜では、2nm の膜厚で超伝導特性を示した。

MgO 基板上に直接 a 軸配向薄膜を作製する場合には、セルフテンプレート(ST)法を用いての a 軸配向薄膜の作製は困難であった。そこで、MgO 基板上で c 軸配向 PBCO バッファ層を用いたところ、a 軸配向超伝導薄膜ができることが分かった。また、a 軸配向膜作製のための各層の最適作製条件についても調べた。セルフテンプレート (ST) 法に温度傾斜 (TGST)法を用いることにより、より高温まで a 軸配向の結晶粒の成長させることができることが分かった。また、パルスレーザ光照射を用いたセルフテンプレート法により薄膜を作製することにより、温度傾斜法と同じ温度まで、a 軸配向を促進することができた。図 5 に ST 法での照射と非照射に対する YBCO 薄膜の XRD の (200)及び(002)の強度の作製時の基板温度に対する変化を示す。レーザ光照射により、(200)すなわち a 軸配向結晶粒の増加を促進すると共に、(002)すなわち c 軸配向結晶粒の増加を抑制している。

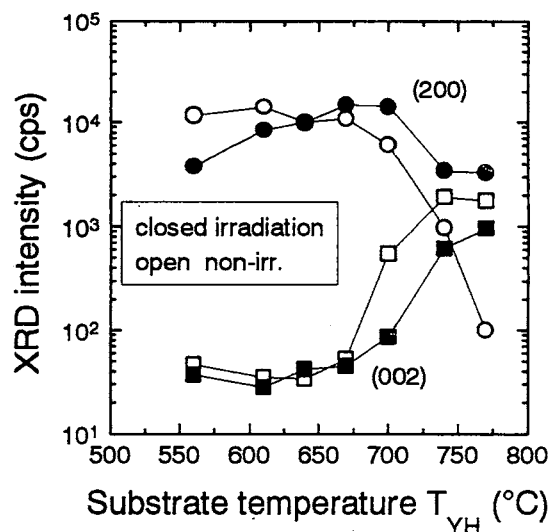


図 5 XRD の(200)および(002)ピーク強度の基板温度依存性

学位論文の審査結果の要旨

提出された学位論文の個別審査結果、及び平成 8 年 1 月 31 日の口頭発表とその質疑応答の審査結果を踏まえて、同日開かれた審査委員会において以下の通り判定した。

本論文は、レーザアブレーション法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) 高温超伝導体薄膜作製における、薄膜成長表面への紫外線パルスレーザ照射効果を中心にまとめたものである。薄膜の基板として、良好なマイクロ波特性を有し、安価で実用上重要な単結晶 (100) MgO 基板を用いている。

まず、MgO 基板の表面状態が、高温酸化雰囲気でのアニールにより改善され、YBCO 薄膜の結晶性、超伝導特性及びそれらの再現性が改善されることを示した。また、MgO と YBCO との格子不整合による YBCO 結晶配向の不安定性を YBCO と同じ結晶構造を有する $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (PBCO) 緩衝層を設けることで改善できることを示した。そして、薄膜成長表面に紫外線パルスレーザ光照射することにより、マイクロ波素子応用で重要な c 軸配向した超伝導薄膜の臨界電流密度を改善することに成功している。その原因として、a 軸配向粒子のピン止め中心としての導入や結晶粒界の改善を提案している。さらに、光照射により、ジョセフソン素子応用で重要な a 軸配向した超伝導薄膜の配向制御や超伝導特性の改善に成功している。これらの成果は、レーザアブレーションに限らず他の薄膜作製法でも有効であると期待される。

このように、本論文は、超伝導薄膜の作製において重要な成果をあげており、博士 (工学) の学位を受けるに十分値するものと判定した。